

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248286
(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl. C10K 1/34

B01D 53/14

// C10B 57/18

(21)Application number : 11-054741
(22)Date of filing : 02.03.1999

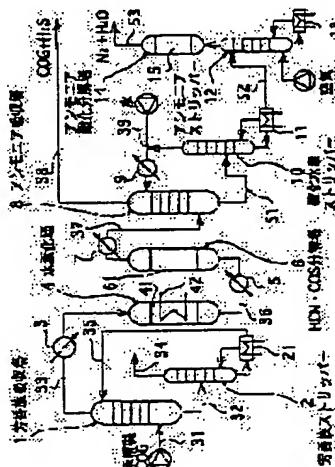
(71)Applicant : JGC CORP
(72)Inventor : MATSUMOTO HIDEYUKI
SASAKI TAKASHI
SHIBATA SETSUO
ISHIGAKI SHINYA

(54) PURIFICATION PROCESS FOR COKE OVEN GAS

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for purifying a coke oven gas capable of removing H₂S, COS, 2-4C unsaturated hydrocarbons and O₂ among impurities contained in a coke oven gas by plural steps and efficiently and simply removing the impurities so as to remove impurities having an undesirable influence on a step at the downstream side by a step at the upstream side.

SOLUTION: Oxygen and 2-4C unsaturated hydrocarbons are hydrogenated into H₂O and corresponding saturated hydrocarbons by a first step, HCN and COS are decomposed in the presence of steam and H₂ by a second step, NH₃ is absorbed in water, stripped, mixed with air and subjected to oxidative decomposition into N₂ and H₂O by a third step, biological sulfur is recovered from H₂S by an aerobic bacterium or scavenged by an alkanolamine and sulfuric acid, and gypsum and elemental sulfur are recovered from released H₂S as an S source.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998-2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(51)Int.Cl.
C 10 K 1/34
B 01 D 53/14
// C 10 B 57/18

識別記号

F I
C 10 K 1/34
B 01 D 53/14
C 10 B 57/18

テ-マート(参考)
4 D 0 2 0
C 4 H 0 6 0

(21)出願番号 特願平11-54741
(22)出願日 平成11年3月2日(1999.3.2)

(71)出願人 000004411
日揮株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(72)発明者 松本 英之
神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1
日揮株式会社内
(72)発明者 佐々木 孝
神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1
日揮株式会社内
(74)代理人 100072350
弁理士 飯坂 泰雄

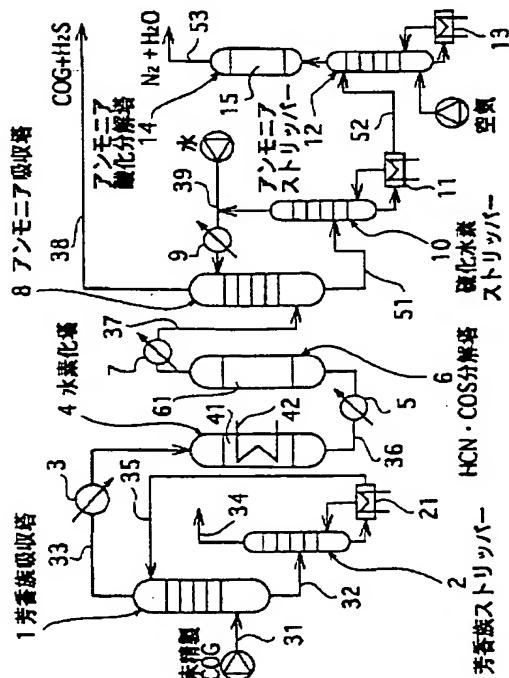
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コークス炉ガスの精製プロセス

(57)【要約】

【課題】 コークス炉ガスに含まれる不純物のうち、H₂S、COS、C₂～C₄の不飽和炭化水素、およびO₂の除去を複数のステップで行い、下流側のステップで悪影響を与える不純物は上流側のステップで除去するようにして不純物の除去を効率的にかつ簡易に行い得るコークス炉ガスの精製方法を提供すること。

【解決手段】 第1ステップでO₂とC₂～C₄の不飽和炭化水素とを水素化してH₂Oと対応する飽和炭化水素に転化し、第2ステップでHCNとCOSを水蒸気およびH₂の存在下に分解し、第3ステップでNH₃を水に吸収させた後、ストリッピングし空気を混合してN₂とH₂Oに酸化分解し、第4ステップで好気性バクテリヤによってH₂Sからバイオロジカル硫黄を回収するか、またはアルカノールアミンで捕捉し放出されるH₂SをS源として硫酸、石膏、単体硫黄を回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、タール、ダスト等の重質分が除去され、なお不純物として硫化水素(H_2S)、硫化カルボニル(COS)、アンモニア(NH_3)、シアノ化水素(HCN)、炭素数2から4までの不飽和炭化水素、酸素(O_2)を含むコークス炉ガスの精製プロセスにおいて、

第1ステップで、 O_2 と炭素数2から4までの不飽和炭化水素とを水素化して水(H_2O)と炭素数2から4までの飽和炭化水素とに転化し、

第2ステップで、水蒸気およびコークス炉ガスに含まれる水素(H_2)の存在下に HCN を加水分解および/または水素化によって NH_3 と一酸化炭素(CO)および/または NH_3 とメタン(CH_4)に転化すると共に、 COS を加水分解によって H_2S と二酸化炭素(CO_2)とに転化し、

第3ステップでは、 NH_3 の除去および H_2S の除去のうち、続く第4ステップで NH_3 の存在が支障になる場合には、 NH_3 の除去を選択し、同じく第4ステップで H_2S の存在が支障になる場合には、 H_2S の除去を選択し、

第4ステップでは、第3ステップにおいて NH_3 の除去を選択した場合には、 H_2S を除去し、第3ステップにおいて H_2S の除去を選択した場合には、 NH_3 を除去することを特徴とするコークス炉ガスの精製プロセス。

【請求項2】前記第1ステップにおける水素化の触媒として、パラジウム(Pd)を含む触媒および/またはニッケル(Ni)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)のうちの少なくとも何れか一種を含む触媒を使用する請求項1に記載のコークス炉ガスの精製プロセス。

【請求項3】前記第2ステップにおける HCN および COS を分解させる触媒として、アルミナ(Al_2O_3)とV₁族金属とバリウム(Ba)を含む触媒、およびアルカリ金属と酸化クロム(Cr_2O_3)とアルミナを含む触媒のうちの少なくとも何れか一種を使用する請求項1に記載のコークス炉ガスの精製プロセス。

【請求項4】前記第3ステップまたは前記第4ステップにおける NH_3 の除去が湿式吸収法から構成されており、更に除去した NH_3 を酸素(O_2)含有ガスと混合して触媒に接触させ N_2 と H_2O とに転化させる NH_3 の酸化分解である請求項1に記載のコークス炉ガスの精製プロセス。

【請求項5】前記第3ステップまたは前記第4ステップにおける H_2S の除去が、前記第3ステップと前記第4ステップの何れにも適用可能で、アルカノールアミンによって捕捉され放出される H_2S を硫黄(S)源とする硫酸、石膏、または単体硫黄(液体、固体)の回収、または、前記第3ステップにおける NH_3 の除去後の前記第4ステップに適用される好気性バクテリアによる H_2S からのバイオロジカル硫黄の回収である請求項1に

記載のコークス炉ガスの精製プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコークス炉ガスの精製プロセスに関するものであり、更に詳しくは、ニークス炉ガスに含まれる不純物としての H_2S (硫化水素)、 COS (硫化カルボニル)、 NH_3 (アンモニア)、 HCN (シアノ化水素)、炭素数2から4までの不飽和炭化水素、および O_2 (酸素)を簡易に除去し得るコークス炉ガスの精製プロセスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】石炭を乾留してコークスを製造する際に副生するコークス炉ガス(以降、COGと称する)は都市ガス等の燃料として、また化学工業用の原料として使用されている。COGの組成は原料石炭の種類や製造条件の違いもあってコークス製造工場ごとに若干異なるが、可燃性ガスとして H_2 (水素)、 CH_4 (メタン)を主体に少量の CO (一酸化炭素)、アセチレン(C_2H_2)、それ以外の C_2 ～ C_4 の不飽和炭化水素と飽和炭化水素、不燃性ガスとして CO_2 (二酸化炭素)、 N_2 (窒素)、 O_2 (酸素)を含み、更に、石炭粉塵等のダスト、コールタール、水分のほか、ベンゼン等の芳香族炭化水素(いわゆるBTX類)、常温で気体の H_2S 、 COS 、 NH_3 、 HCN を不純物として含んでいる。従って通常的には、500～600°Cの温度のCOGをクーラーで冷却してコールタールと水分を凝縮分離し、バッグフィルターまたは電気集塵器によってダストを捕集し、続いて軽油等で洗浄してBTXを分離した後、 H_2S 、 NH_3 、 HCN やその他の不純物を除去することが行われている。

【0003】すなわち、化学工業用の原料として、これらの不純物は工程に悪影響を与えることが多いので除去されるべきものであり、また燃料としても、 H_2S や COS をそのまま燃焼させると SO_x (硫黄酸化物)となり、 HCN は NO_x (窒素酸化物)となって大気を汚染し、 NH_3 はそのままでは悪臭を発し大気へ放出できないからである。そのほか、 NH_3 は同じく不純物として含まれる CO_2 と反応して $(NH_4)_2CO_3$ (炭酸アンモニウム)等の固形物を生じ、配管を閉塞させる怖れもある。

【0004】COGから H_2S 、 NH_3 、 HCN を除去する精製方法として種々の方法が開示されている。例えば、特公昭51-3481号公報および特公昭51-9761号公報は基本的には同様な内容を有するが、特公昭51-9761号公報に開示されている方法は、 HCN 吸収塔で硫黄および/または多硫化物を含む HCN 吸収液をCOGと向流気液接触させて主として HCN を吸収させ、塔底から抜き出されるチオシアノ化物を含む吸収液は湿式反応塔へ導き、 O_2 を含むガスで酸化して硫酸根を含む水溶液とされる。 HCN 吸収塔の塔頂から取

り出される主として H_2S 、 NH_3 を含む COG は H_2S 吸収塔へ導き、キノン誘導体等の酸化還元触媒を含むアルカリ性の H_2S 吸収液と向流気液接触させて H_2S を吸收させる。 H_2S 吸収塔の塔底から抜き出される H_2S 吸収液は酸化塔へ導かれ、吸收された H_2S は O_2 を含むガスによって酸化されて殆どは硫黄となり、一部はチオ硫酸化物、亜硫酸化物、チオシアン化物まで酸化される。 H_2S 吸収液は H_2S 吸収塔と酸化塔との間を循環されるが、 H_2S 吸収塔の塔底から抜き出される H_2S 吸収液の一部は滤過器を通すことによって S が単離される。 H_2S 吸収液からの抜取液および S の一部も湿式反応塔へ導かれ O_2 を含むガスで酸化されて硫酸根へ転化される。 H_2S 吸収塔の塔頂から取り出される NH_3 を含む COG は NH_3 吸収設備に導かれ、供給されてくる硫酸根を含む溶液と接触され肥料の硫安（硫酸アンモニウム、 $(NH_4)_2SO_4$ ）とされている。

【0005】また、特公昭52-10443号公報および特公昭52-10445号公報は基本的には共通の内容を有するが、特公昭52-10445号公報には、多段吸收塔において COG と吸収液である稀 NH_3 水とを向流気液接触させ、稀 NH_3 水に H_2S 、 HCN 、 NH_3 等を吸收させて、塔頂から実質的に H_2S 、 HCN 、 NH_3 を含まない COG を取り出す工程と、多段吸收塔の塔底から抜き出される H_2S 、 HCN 、 NH_3 等を含んだ吸収液を放散塔の頂部と中段部に導入し（頂部へは 40. C 以下、導入重量比は中段部への導入重量 1 に対して 0.05～0.1）加熱して、放散塔の塔頂から HCN および NH_3 を実質的に含まない H_2S を取り出し、塔底からは HCN を含む NH_3 水を抜き出して分解反応器へ導入し、 HCN を加水分解させるか、水素の存在下に還元分解させるか、または酸素の存在下に酸化して無害化する工程とからなる方法が開示されている。

【0006】そのほか、特開平10-60449号公報には、第1気液接触塔で COG を吸収液と向流気液接触させて H_2S 、 HCN 、 NH_3 等を吸収させると共に、塔底の吸収液は酸化槽へ抜き出し、含まれている硫化水素アンモニウム (NH_4HS) とシアン化アンモニウム (NH_4CN) を空気によって酸化させてチオ硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2S_2O_3$)、硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2SO_4$)、ロダンアンモニウム (NH_4SCN) とし、吸収能力の回復した吸収液は第1気液接触塔へ戻して循環使用すると共に、第1気液接触塔から取り出される H_2S 、 HCN の除去され、 NH_3 の約半量が残る COG は第2気液接触塔へ導入して吸収液である水と向流接触させて NH_3 を吸収させ、第2気液接触塔の塔頂からは不純物を除いた COG が取り出され、塔底から取り出される吸収液は水蒸気蒸留塔へ導いて NH_3 等を分離し、水蒸気蒸留塔の塔底の吸収液は第2気液接触塔へ戻して循環使用する方法が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の特公昭51-9761号公報による方法は、最終的に得られるものが S と $(NH_4)_2SO_4$ とに限定されるほか、S はチオ硫酸化物、亜硫酸化物、チオシアン化物を含む吸収液から減過器によって得ているので、高純度 S とするには更に作業が必要である。更に、この方法は COG に含まれる不純物の量が相互に関連して成り立っているので、COG の組成変動に対して順応性に劣る。また、特公昭52-10445号公報による方法は、当該明細書にも記載されているように、放散塔の頂部へ導入される吸収液の温度や液量が所定の範囲を逸脱すると、放散塔の塔頂から取り出される H_2S に HCN や NH_3 が混入するようになり、これをクラウス反応による硫黄の回収に使用すると、副生する $(NH_4)_2SO_4$ 等が触媒床を閉塞させる等のトラブルを招く。また更には、特開平10-60449号公報による方法は、吸収した H_2S 、 NH_3 、 HCN から生成する NH_4HS と NH_4CN を空気で酸化して $(NH_4)_2S_2O_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4SCN の混合物として固定し、その一部を定期的に系外へ排出して燃焼させており、 H_2S を S 源として有価物を回収するようなプロセスではない。また、空気酸化の工程は NH_4HS 、 NH_4CN 、生成する NH_4OH の相対的な量バランスの上に成立しており、バランスが崩れると空気酸化は必ずしも設定通りに進行しない。なお、COS はそのままで除去が困難な不純物であるが、上述した全ての先行技術には、COS の除去に関する記述はない。

【0008】本発明は上述の問題に鑑みてなされ、簡易な反応からなる複数のステップによって、COG に含まれる H_2S 、COS、 NH_3 、 HCN 、炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素、 O_2 の不純物を確実に除去することができ、かつ下流側のステップで悪影響を与える不純物は上流側のステップであらかじめ除去するようにステップを組み合わせて、各ステップの反応が円滑に進行し、不純物の除去を効率的に行い得ると共に、好ましくは不純物から有価物を回収してコストを低減し得る COG の精製プロセスを提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】以上の課題は、請求項 1 の構成によって解決されるが、その解決手段を説明すれば、請求項 1 の COG の精製プロセスは、少なくとも、タール、ダスト等が除去され、なお不純物として存在する H_2S 、COS、 NH_3 、炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素、 O_2 について、第 1 ステップで、 O_2 と炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素とを水素化して H_2O と炭素数 2 から 4 までの飽和炭化水素とに転化し、第 2 ステップで、水蒸気およびヨークス炉ガスに含まれる H_2 の存在下に HCN を加水分解および/または水素化によって NH_3 と CO および/または NH_3 と CH_4 に転化すると共に、COS を加水分解によって H_2S と C

O_2 とに転化し、第3ステップでは、 NH_3 の除去および H_2S の除去のうち、続く第4ステップで NH_3 の存在が支障になる場合には、 NH_3 の除去を選択し、同じく第4ステップで H_2S の存在が支障になる場合には、 H_2S の除去を選択し、第4ステップでは、第3ステップにおいて NH_3 の除去を選択した場合には H_2S の除去を行い、第3ステップにおいて H_2S の除去を選択した場合には NH_3 の除去を行うプロセスである。第1ステップで O_2 を H_2O に転化させるのは、第2ステップにおいて O_2 が存在することにより H_2S を発生源とする S が触媒上に析出して反応を阻害することを防ぎ、炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素の不飽和結合を水素で飽和させるのは不飽和炭化水素の樹脂状重合物が触媒上に析出して反応を阻害すること防ぐためである。また第2ステップは、水蒸気および H_2 の存在下に HCN および COS を分解して除去の容易な化合物に転化させることを可能にする。また第3ステップは NH_3 を除去するか、または H_2S を除去する。すなわち、第4ステップで NH_3 の存在が H_2S の除去に支障となる場合には、第3ステップで NH_3 を除去した後、第4ステップで H_2S を除去し、第4ステップで H_2S の存在が NH_3 の除去に支障となる場合には、第3ステップで H_2S を除去した後、第4ステップで NH_3 を除去する。このような COG の精製プロセスは、下流側のステップで悪影響を与える不純物を上流側であらかじめ除去するような順に各ステップが組み合わされており、かつ各ステップにおいて不純物を簡易な反応で確実に除去し、COG の精製を効果的かつ経済的に進行させる。

【0010】請求項 1 に従属する請求項 2 の COG の精製プロセスは、第1ステップの水素化の触媒として Pd を含む触媒および/または Ni、Co、Mo のうちの少なくとも何れか一種を含む触媒を使用するプロセスである。このような COG の精製プロセスは、 O_2 を H_2O に転化させる反応、炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素の不飽和結合を H_2 で飽和させる反応を効果的に進行させる。請求項 1 に従属する請求項 3 の COG の精製プロセスは、第2ステップの HCN および COS を分解させる触媒として、Al₂O₃ と VI 族金属と Ba を含む触媒、およびアルカリ金属と Cr₂O₃ と Al₂O₃ を含む触媒のうちの少なくとも何れか一種を使用するプロセスである。このような COG の精製プロセスは、簡易な反応によって HCN および COS を確実に分解し得る。請求項 1 に従属する請求項 4 の COG の精製プロセスは、第3ステップまたは第4ステップにおける NH_3 の除去が湿式吸収法から構成されており、更に除去した NH_3 を O_2 含有ガスと混合して触媒に接触させ N_2 と H_2O とに酸化分解させるプロセスである。このような COG の精製プロセスは、処理ガスを悪臭の怖れなく大気中へ排出し得ると共に、 NH_3 の酸化分解時の発熱を有効利用し得る。請求項 1 に従属する請求項 5 の CO

G の精製プロセスは、第3ステップまたは第4ステップにおける H_2S の除去が、第3ステップと第4ステップの何れにも適用可能で、アルカノールアミンによって捕捉され放出される H_2S を S 源として硫酸、石膏、または単体硫黄を回収するか、または第3ステップで NH_3 を除去した後の第4ステップにのみ適用可能で、好気性バクテリヤによって H_2S からバイオロジカル硫黄を回収するプロセスである。このような COG の精製プロセスは、精製された COG のコストを一層低減させる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の COG の精製プロセスは、上述したように、少なくとも、タール、ダスト等が除去され、なお不純物として存在する H_2S 、COS、 NH_3 、炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素、 O_2 について、第1ステップで O_2 と炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素とを水素化して H_2O と炭素数 2 から 4 までの飽和炭化水素に転化し、第2ステップで水蒸気およびコーグス炉ガスに含まれる H_2 の存在下に HCN を加水分解および/または水素化によって NH_3 と CO および/または NH_3 と CH₄ に転化すると共に、COS を加水分解によって H_2S と CO₂ とに転化し、第3ステップでは、 NH_3 の除去および H_2S の除去のうち、続く第4ステップで NH_3 の存在が支障となる場合には NH_3 の除去を選択し、同じく第4ステップで H_2S の存在が支障となる場合には H_2S の除去を選択し、第4ステップでは、第3ステップにおいて NH_3 の除去を選択した場合には H_2S を除去し、第3ステップにおいて H_2S の除去を選択した場合には NH_3 を除去するプロセスである。

【0012】本発明の COG の精製プロセスの要点は、各ステップが上記の順に行われることにあり、各ステップにおける不純物の除去プロセスは上述の条件を満たす限りにおいて特に限定されず、一般的に採用されているプロセスをそのまま採用し得る。例えば、第1ステップにおける O_2 と炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素との水素化反応には触媒が使用されるが、特開昭 59-23009 号公報および特公平 2-29711 号公報に記載の COG を 2 工程で精製する方法に採用されている白金族金属を含む触媒および/またはニッケル (Ni)、コバルト (Co)、モリブデン (Mo) のうちの少なくとも何れか一種を含む触媒を使用してもよい。なかでも、本願出願人の出願による特公昭 58-12318 号公報に開示されている方法、すなわち、常圧～50 kg/cm² G、温度 100～500°C の条件下に Ni を含む触媒、Co を含む触媒、Ni を含む触媒等の水添脱硫触媒と接触させて水添する方法、更には、特公平 3-49960 号公報に開示されている方法、すなわち、Pd を含む触媒によって不飽和炭化水素および O_2 を水添する方法が効果的に採用され得る。勿論、Pd を含む触媒と上述の水添脱硫触媒とを前後の二段に配して併用してもよ

い。

【0013】また、第2ステップにおけるHCNおよびCOSの分解方法も限定されないが、例えば、本願出願人の出願による特願平10-205822号に示した方法、すなわち、HCNおよび/またはCOSを含有する混合ガスを、混合ガスと水蒸気との比が0.05当水/混合ガス≤0.3の範囲内にある水蒸気の存在下に、粒径が1mm以上で4.5mm以下のアルカリ金属とCr₂O₃とAl₂O₃とを含む触媒に、150°C以上で250°C以下の温度において、2000h⁻¹以上の空塔速度で接触させることによって、また、特願平10-236387号に示した方法、すなわち、HCNおよび/またはCOSを含有する混合ガスを、水蒸気の存在下にAl₂O₃とVI族金属とBaとを含む触媒に接触させることによって、HCNおよび/またはCOSを加水分解させてもよく、この場合には加水分解以外にHCNの水素化による分解も生じ極めて効果的な分解が可能となる。なお、COSをそのままの形で除去して脱硫することは通常やや困難であるが、このステップでCOSがH₂Sに転化され脱硫が容易化されることは本発明のプロセスの大きい利点である。

【0014】更には、第3ステップまたは第4ステップでのNH₃の除去には通常的に行われている方法を採用することができる。例えば、古くから行われているように、NH₃を硫酸に吸收させ濃縮して肥料の硫安として回収するか、または水に吸收させ蒸留して液体アンモニアを回収するようにしてもよい。また、特開昭54-163902号公報に記載されているように、NH₃含有溶液から分離したNH₃含有ガスをPt(白金)、Fe(鉄)、Mn(マンガン)、またはRu(ルテニウム)を含有する触媒を充填した反応器の内部でO₂を含むガスと接触させてNH₃を酸化分解してもよく、更にまた、代表的には特公昭59-29317号公報に開示されているように、所定の触媒を充填した反応塔内でNH₃含有水溶液を液体のままO₂を含むガスと接触させる湿式酸化分解によってNH₃を分解してもよい。なかでも本願出願人の出願による特願平9-241554号公報に示した気相触媒酸化反応によるNH₃の分解方法はNH₃含有蒸気を加圧し触媒を充填した気相反応器を通過させることによって蒸気の凝縮熱の回収を行うので、熱エネルギーの投入量が低減される点で好ましい。酸化分解によって窒素酸化物(NO_x)が副生する場合には、酸化分解反応器の後に引き続いて五酸化バナジウム(V₂O₅)と酸化チタン(TiO₂)を含む触媒を充填した反応器を配することによって、NH₃を完全にN₂と水に分解することができる。

【0015】また更には、第3ステップまたは第4ステップにおいてNH₃の除去と順序を交換して行われるH₂Sの除去には、例えば、酸化鉄充填層を通過させてH₂Sと酸化鉄(Fe₂O₃)とを反応させ硫化鉄として

除去してもよく、Fe₂O₃に代えて酸化亜鉛(ZnO)、酸化銅(CuO)も使用し得る。また、上述した特開平10-60449号公報におけるように、NH₃が溶解された吸収液にH₂Sを吸収させ、これを酸化して(NH₄)₂S₂O₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄SCNの混合物として除去することも可能である。しかし、H₂SをS源として有価物、例えば固体硫黄、硫酸(H₂SO₄)、石膏(CaSO₄)等として回収することが好ましく、それによってCOGのコストを低減させることができる。

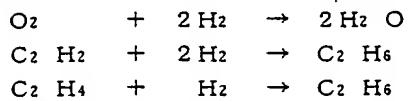
【0016】なお、H₂Sの除去の前にNH₃の除去を行い、除去したNH₃を燃焼する方法を採用する場合、少量の同伴されるH₂Sも同時に燃焼されるようなプロセスでは排出ガス中にSO₂が含まれてくるので、このような場合には第3ステップでH₂Sの除去を採用することが望ましい。また、後述するように、H₂Sから好気性バクテリアによってバイオロジカル硫黄を回収する場合には、NH₃が好気性バクテリアの活性を損なうので、この場合には第3ステップで選択的にNH₃の除去を行うことが必要である。

【0017】以下、本発明の実施の形態によるCOGの精製プロセスについて、図面を参照して具体的に説明する。

【0018】図1は実施の形態のCOGの精製プロセスのフローを示す図である。コールタール、ダスト等の重質分が除去され、なおそれら以外の不純物を含むCOGが配管31によって多段の芳香族吸収塔1の底部へ導入され、配管35から頂部へ灌液として導入される軽油と向流気液接触されて、COGに含まれるベンゼン等の芳香族炭化水素(BTX類)が軽油に溶解されることにより、塔頂からはBTX類の除去されたCOGが配管33へ取り出され、塔底からはBTX濃度の高い軽油が取り出され、配管32によって多段の芳香族ストリッパー2の中段部へ導入される。芳香族ストリッパー2はリボイラー21によって加熱されているので、塔頂からは気化し分離されたBTXが排出され配管34を経由して図示しない凝縮器へ送られて液化され回収される。そして、リボイラー21から抜き出されるBTX濃度の低い軽油は配管35と図示しない冷却器を経て芳香族吸収塔1の頂部へ戻される。なお、このBTX類を除去するプロセスはBTX類を回収して有効利用する場合に行われ、COGを燃料として使用し、COGにBTX類が含まれていても特に支障とならない場合には、このBTX類を除去するプロセスは省略される。

【0019】芳香族吸収塔1の塔頂から取り出されるBTX類の除去されたCOGは配管33とその途中の熱交換器3を経て水素化塔4の頂部へ導入され、水素化塔4内に設置され要すれば冷却手段42が付加される触媒床41を通過することにより、本発明の第1ステップとして、不純物のO₂と炭素数2から4までの不飽和炭化水

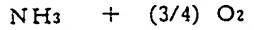
素は同伴される H_2 によって水素化されて、 H_2O および対応する炭素数の飽和炭化水素に転化されるが、炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素のうち、特にアセチレン (C_2H_2) は弊害が大きいので厳密に除去しておかねばならない。 C_2H_2 、および上述の不飽和炭化水素の中で量的に多いエチレン (C_2H_4) は水素化されて共にエタン (C_2H_6) に転化される。



水素化された生成物である H_2O および炭素数 2 から 4 までの飽和炭化水素は COG に伴われて水素化塔より取り出される。 O_2 を水素化して H_2O にするのは、上述したように、続く HCN および COS の分解プロセスで O_2 が存在すると、伴われてくる H_2S を発生源として S (硫黄) が触媒上に析出し反応を阻害するので、これを防ぐためである。また炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素のうち、特に不飽和の C_2H_2 を水素化して飽和させるのは C_2H_2 の重合した樹脂状物が触媒上に析出することを防ぐためである。

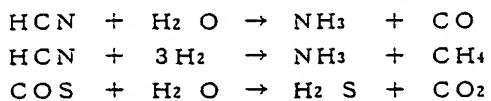
【0020】触媒床 4 1 には Pd をアルミナに担持させた触媒が充填され、水素化反応は $100\sim200^\circ C$ の温度、常圧 $\sim 80\text{kg}/\text{cm}^2$ G の圧力、 $1000\sim20000\text{h}^{-1}$ の空塔速度で行われる。なお、炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素の不飽和結合に H_2S が付加したようなパラフィン系硫黄化合物 (メルカプタン類) ないしは芳香族硫黄化合物 (チオフェン類) が不純物として存在する場合には、触媒床 4 1 に例えば Ni または Mn を含む触媒のような水添脱硫触媒を充填するか、触媒床 4 1 を上流側と下流側とに、すなわち上下の 2 段に分割して、上流側には Pd を含む触媒、下流側には水添脱硫触媒を充填するようにしてもよい。水添脱硫触媒の場合には $100\sim500^\circ C$ 、好ましくは $270\sim340^\circ C$ の温度が採用される。 O_2 や不飽和炭化水素の濃度が低い場合には、水素化塔 4 として断熱タイプのものを用いることができる。一方、これらの成分の濃度が高く水素化塔 4 の触媒床 4 1 の温度上昇が大きい場合、水素化塔 4 の材質に高価なものを要したり、水素化塔 4 の肉厚を大にして強度を高めることが必要になって経済的ではなくなるので、触媒床 4 1 に冷却手段 4 2 を設けて温度上昇を抑制することが有効である。

【0021】 O_2 と炭素数 2 から 4 までの不飽和炭化水素が水素化された COG は水素化塔 4 から配管 3 6 とその途中の熱交換器 5 を経て HCN ・ COS 分解塔 6 へ導入され、同分解塔 6 内に設置された触媒床 6 1 を通過することにより、本発明の第 2 ステップとして、不純物の HCN と COS とが以下に示すように分解される。すな



なお、この NH_3 の酸化分解は発熱反応であり、排出される N_2 の熱は例えば上記のリボイラー 1 3 の加熱用と

わち、 HCN は水蒸気の存在下に NH_3 と一酸化炭素 (CO) と加水分解されるほか、 COG 中に共存する H_2 によって水素化されて NH_3 とメタン (CH_4) に分解される。また、 COS は水蒸気の存在下に H_2S と CO_2 (二酸化炭素) とに加水分解される。



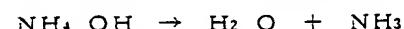
ガス中に水蒸気が不足な場合は、必要に応じて水素化塔 4 と HCN ・ CO 分解塔 6 との間で更に水を加える。触媒床 6 1 には Al_2O_3 と VI 族金属 (例えば Mn および/または Cr (クロム)) と Ba を含む触媒が充填され、分解反応は $100\sim250^\circ C$ の温度、常圧 $\sim 80\text{kg}/\text{cm}^2$ G の圧力、 $1000\sim20000\text{h}^{-1}$ の空塔速度で行われる。上記の触媒以外に、アルカリ金属と Cr_2O_3 と Al_2O_3 を含む触媒も好適に使用される。

【0022】 HCN および COS の分解された COG は HCN ・ COS 分解塔 6 の塔頂から配管 3 7 とその途中の熱交換器 7 を経て多段のアンモニア吸収塔 8 の底部へ導入される。アンモニア吸収塔 8 の頂部には配管 3 9 とその途中の熱交換器 9 を経た水が薬液として導入されており、本発明の第 3 ステップの一つの形態として、 COG が水と向流気液接触され、 COG に含まれている不純物の NH_3 は水に吸収され溶解して水酸化アンモニウム (NH_4OH) となりアンモニア水が生成される。

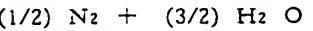


そして、アンモニア吸収塔 8 の塔頂からは、 NH_3 が除去されて H_2S のみを不純物とする COG が配管 3 8 を経て排出される。アルカリ性のアンモニア水には酸性ガスの H_2S が溶解するので塔底から取り出され、配管 5 1 を経て多段の硫化水素ストリッパー 1 0 の中段部へ導入される。硫化水素ストリッパー 1 0 はリボイラー 1 1 によって加熱されており、溶解している H_2S はストリッパーされて塔頂から排出され、アンモニア吸収塔 8 への配管 3 9 の水の中へ溶け込ませるようになっている。

【0023】 また、リボイラー 1 1 から抜き出されるアンモニア水は配管 5 2 を経てアンモニアストリッパー 1 2 の頂部へ導入されると共に、酸化用の空気が底部へ導入され、塔底液はリボイラー 1 3 で加熱されることにより、下式に示すように NH_3 がストリッパーされる。



そして、ストリッパーされた NH_3 は空気と共にアンモニア酸化分解塔 1 4 へ導入され、塔内に設置されている触媒床 1 5 を通過する間に、下式に示すように空気によって酸化分解され、窒素 (N_2) と H_2O とに転化されて配管 5 3 から大気中へ排出される。



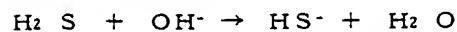
して回収される。

【0024】 アンモニア吸収塔 8 の塔頂からの H_2S を

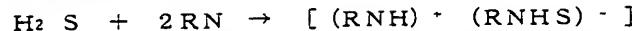
含むCOGは、本発明の第4ステップの一つの形態として、周知の各種のプロセスによって脱硫されて精製COGとされ、上述したように燃料ガスまたは化学工業用の原料ガスとして使用される。脱硫プロセスによりH₂Sから回収される代表的な有価物として次の4種が例示される。①バイオロジカル硫黄、②硫酸、③石膏、④単体硫黄

【0025】①バイオロジカル硫黄の回収

図2はH₂Sからバイオロジカル硫黄を回収するプロセスのフローを示す図である。アンモニア吸收塔8の塔頂からのH₂Sを含むCOGは配管38を経てアルカリ性水溶液による硫化水素吸收塔71の底部に導入される。硫化水素吸收塔71とバイオリアクタ72との間には配管54a、54bを介してアルカリ性水溶液が硫化水素吸收塔71の灌液として循環されており、向流気液接触されるH₂SはHS⁻として吸収され、精製されたCOGは硫化水素吸收塔71の塔頂から配管55によって所定の場所へ送られる。



次いで、アルカリ性水溶液中のHS⁻はバイオリアクタ72内のバクテリア床73において、配管56によって底部から空気が供給され培養されている好気性バクテリヤによってバイオロジカル硫黄に転化される。



(ここにおいてRNはアルカノールアミンを示す)

硫化水素吸收塔81の塔底から抜き出されるH₂Sを捕捉した高濃度のアルカノールアミンの水溶液は配管92を経てアルカノールアミン再生塔82の頂部へ導入される。アルカノールアミン再生塔82はリボイラー83に



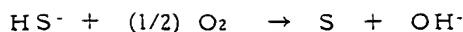
【0027】②硫酸の回収

アルカノールアミン再生塔82の塔頂から排出されるH₂Sは常法に従って、空気で酸化してSO₂とし、更に触媒に接触させてSO₃まで酸化した後、水に吸収させてH₂SO₄が製造される。

③石膏の回収

同じくアルカノールアミン再生塔82の塔頂から排出されるH₂Sは常法に従って、空気で酸化してSO₂とし、これを水に溶解させて亜硫酸(H₂SO₃)とし、更にH₂SO₃を消石灰(Ca(OH)₂)と反応させて亜硫酸カルシウム(CaSO₃)を得た後、これを酸化することにより石膏(CaSO₄)が製造される。

④単体硫黄の回収



そして、バイオリアクタ72の排気が配管57を経て大気中へ放出される。更には、バイオリアクタ72は配管58a、58bを介して遠心分離装置74と連結されており、バイオロジカル硫黄が遠心分離され単離される。バイオロジカル硫黄は農業分野での土壤改良剤として使用される。なお、好気性バクテリヤはNH₃によって活性を失うので、このプロセスはあらかじめNH₃を除去したCOGに適用される。

【0026】②硫酸、③石膏、④単体硫黄の回収は何れもCOGに含まれるH₂Sをアルカノールアミン(例えばメチルジエタノールアミン)によって捕捉した後、加熱して放出される純度の高いH₂SをS源とするものである。すなわち、図3はアルカノールアミンによってH₂Sを捕捉し放出させるプロセスのフローを示す図である。アンモニア吸收塔8の塔頂からのH₂Sを含むCOGは配管38を経て硫化水素吸收塔81の底部へ導入され、配管94によって頂部から導入される灌液としてのアルカノールアミンの水溶液と向流気液接触されてH₂Sが吸收、捕捉され、精製されたCOGは硫化水素吸收塔81の塔頂から配管91によって所定の場所へ送られる。

よって加熱されており、加熱されたアルカノールアミンはH₂Sを放出するので、分離されたH₂Sは塔頂から配管93を経て排出され、塔底からはH₂Sを放出した低濃度のアルカノールアミンが配管94を経由し灌液として硫化水素吸收塔81の頂部へ戻される。



同じくアルカノールアミン再生塔82の塔頂から排出されるH₂Sは常法に従って、O₂と反応させることにより、単体硫黄が溶融状態で得られ、これを更に冷却すれば固形硫黄が得られる。これらによるH₂Sの除去のプロセスはNH₃の共存によって影響されないので、第3ステップにアルカノールアミンを使用するH₂Sの除去を行い、第4ステップでNH₃の除去を行うことができる。

【0028】本実施の形態による精製前のCOGと精製後のCOGについての典型的な不純物濃度を比較して表1に示した。

【表1】

COGの精製前後の不純物濃度

不純物の種類	精製前の不純物濃度	精製後の不純物濃度
ベンゼン	1.3 mol%	<0.1 mol%
C ₂ H ₂	0.3 mol%	検出せず
C ₂ H ₄	2.9 mol%	検出せず
O ₂	0.4 mol%	検出せず
NH ₃	5.3 g/Nm ³	0.04 g/Nm ³
HCN	1.5 g/Nm ³	0.02 g/Nm ³
H ₂ S	9.2 g/Nm ³	0.17 g/Nm ³
CO ₂	2.8 g/Nm ³	0.05 g/Nm ³

【0029】

【実施例】以下、本発明のCOGの精製プロセスに関して実施したプロセス・シミュレーションおよびモデル実験によって本精製プロセスを更に詳しく説明する。

【0030】実施例として図1のフローを構成する次の5プロセスを取り上げた。

①芳香族の除去

②第1ステップ (O₂ と不飽和炭化水素の水素化)

③第2ステップ (HCNとCO₂との分解)

④第3ステップ-1 (NH₃ の吸収とH₂Sのストリッピング)

⑤第3ステップ-2 (NH₃ のストリッピングとNH₃の酸化分解)

上記のうちの①、④と⑤の前半のNH₃ のストリッピングについては工業規模のプロセス設計に実績のあるプロセス・シミュレータによって前後の物質収支を決定し、②、③および⑤の後半についてはモデル実験を施して各ステップにおけるガス組成を求め、それらの結果は、未精製COGのガス組成と共に、表2に示した。

【0031】①芳香族の除去

表2のA欄に示したガス組成を有する未精製COGはあらかじめ圧縮機で昇圧された後、図1の芳香族吸収塔1へ常温、6.0 kg/cm² Gの圧力で導入することによって、ベンゼンの99%が除去された。従つて、芳香族吸収塔1の塔頂からは表2のB欄に示したガス組成のCOGが取り出される。

【0032】②第1ステップ (O₂ と不飽和炭化水素の水素化)

表2のB欄の組成を有するガスを、5.5 kg/cm² Gの圧力で図1の水素化塔4に相当する反応器へ導入した。使用した反応器の構造、触媒の種類、反応条件等は

20 次の如くである。

反応器：外部との熱の授受を実質的に排除した断熱構造のステンレス製で、触媒床を前段（上流側）と後段（下流側）とに備えたものを使用した。

触媒：0.5 wt%のPdを直径3mmの球状アルミナに担持させた触媒を前段に、NiOとして4.5 wt%のNi、およびMo₂O₃として13.2 wt%のMoを直径3mm、長さ10mmのアルミナ押出成型品に担持させた触媒を後段に、1:1の容積比で充填した。

反応器入口温度：150°C

ガス空塔速度：2000 h⁻¹

ガス温度は触媒層の出口で336°Cまで上昇した。水素化反応器の出口におけるガス組成を分析した結果は表2のC欄に示したが、C₂H₂、C₂H₄、O₂は検出されなかつた。すなわち、実質的に100%除去される。

【0033】③第2ステップ (HCNおよびCO₂の分解)

表2のC欄の組成を有するガスを、4.0 kg/cm² Gの圧力で図1のHCN・CO₂分解塔6に相当する反応器へ導入した。使用した反応器の構造、触媒の種類、反応条件等は次の如くである。

反応器：第1ステップにおいて使用したものと同一の反応器を使用した。

触媒：Cr₂O₃として13.5 wt%のCr、およびK₂Oとして5.0 wt%のK（カリウム）を直径3mm、長さ10mmのアルミナ押出成型品に担持させたものを充填した。

反応器入口温度：200°C

ガス空塔速度：1500 h⁻¹

反応器の温度上昇は5°C以下であり、HCNの転化率は99.2%、COSの転化率は98.0%であった。

【0034】④第3ステップ-1 (NH₃の吸収とH₂Sのストリッピング)

第1ステップおよび第2ステップで処理されたガスを温度40°Cまで冷却し、2.5 kg/cm² Gの圧力で図1の硫化水素ストリッパー10で処理する場合のシミュレーションを行った。図1に示すアンモニア吸収塔8および硫化水素ストリッパー10は共に、バブルキャップトレイを15段に配置した塔とし、硫化水素ストリッパー10のリボイラー11の温度は150°Cに維持されるとした。また、アンモニア吸収塔8の頂部への水の供給量はアンモニア吸収塔8へ導入されるガス流量(Nm³/h)に対して2倍の値の重量流量(kg/h)である。計算の結果、アンモニア吸収塔8の塔頂の配管38を経由する排出ガス(COG+H₂S)中には表2のD欄に示すようにNH₃は含まれず、H₂Sの濃度は1.1 g/Nm³、COSの濃度は0.1 g/Nm³であった。これらの硫黄化合物、特にH₂Sは下流側の第4ステップのH₂S除去プロセスで通常99%以上が取り除かれるので、大気中へ放出されるH₂Sの濃度として別掲の表1に示した0.17 g/Nm³は容易に達成される。

【0035】⑤第3ステップ-2 (NH₃のストリッピングとNH₃の酸化分解)

④硫化水素のストリッピングの結果、NH₃の酸化分解プロセスへ導入されるアンモニア水には0.31 wt%のNH₃が含まれる。このNH₃をストリッピングするために、アンモニア水を3.5 kg/cm² Gの圧力で

コークス炉ガスの精製プロセスの各ステップにおけるガス組成

ガス成分	A		B	C	D		E	F	G
	第1ステップ		第2ステップ	第3ステップ					
	未精製COG		水素化塔	HCN-COS分解塔	アンモニア吸収塔	アンモニアストリッパー	アンモニア酸化分解塔		
	[モル%]	[g/Nm ³]	[モル%]	[モル%]	[モル%]	[g/Nm ³]	[重量%]	[モル%]	[モル%]
ベンゼン	1.30			0.01	0.01				
CO ₂	3.51			3.55	3.70	3.78			
CO	12.49			12.65	13.17	13.18			
H ₂	51.36			52.03	49.63	49.18			
CH ₄	18.94			19.19	19.98	23.49			
C ₂ H ₂	0.30			0.30	検出せず	検出せず			
C ₂ H ₄	2.90			2.94	検出せず	検出せず			
C ₂ H ₆	3.77			3.82	7.35	7.29			
O ₂	0.40			0.41	検出せず	検出せず			
N ₂	3.50			3.55	3.69	0.00			
NH ₃	0.70		5.1	0.71	0.74	0.00	0.02	13.57	13.01
HCN	0.12			0.13	0.13	0.00	0.73	50.45	50.73
H ₂ S	0.61			0.61	0.64	0.73		0.01	0.04
COS	0.10			0.11	0.11	0.00			
H ₂ O					0.84	2.34	99.98	35.24	36.25

【0036】

【発明の効果】本発明は以上に説明したような形態で実施され、次ぎに記載するような効果を奏する。

【0037】請求項1のCOGの精製プロセスによれ

10段のバブルキャップトレイを配したアンモニアストリッパー12の頂部へ導き、底部から空気を導入する。アンモニアストリッパー12のリボイラー13によって塔底部の液温度を92°Cに維持する。空気の供給量は導入されるアンモニア水の重量流量(kg/h)に対して0.34倍の値のガス流量(Nm³/h)である。そして、アンモニアストリッパー12からアンモニア酸化分解塔14の塔底へ表2のF欄に示す組成のガスが供給され、アンモニアストリッパー12の底部からは表2のE欄に示す組成の水が排出される。以上のシミュレーション結果に基づいて、アンモニア酸化分解塔13の入口における圧力を3.2 kg/cm² Gと想定し、表2のF欄の組成のガスを反応器へ導入してNH₃を酸化分解した。

反応器：第一ステップにおいて使用したものと同一の反応器を使用した。

触媒：0.3 wt%のPdを直径5mmの球状アルミナに担持させた触媒を前段に、V₂O₅として3 wt%のV(バナジウム)とWO₃として10 wt%のW(タンクステン)を直径5mmの球状酸化チタンに担持させた触媒を後段に、1:8の容積比で充填した。

塔入口温度：300°C

ガス空塔速度：4500 h⁻¹

反応の結果、触媒層出口のガス温度は369°Cまで上昇した。また、反応器出口の排出ガスの組成は表2のG欄に示したが、NH₃濃度は0.04 g/Nm³であり、NH₃の99%がN₂に転化された。なお、G欄の排出ガスのNH₃はNO_xとして排出される。

【表2】
コークス炉ガスの精製プロセスの各ステップにおけるガス組成

ば、例えば第2ステップにおいて支障となる不純物はあらかじめ第1ステップで除去するように複数のステップが組み合わされているので、各ステップにおける不純物の除去が円滑かつ確実に行われ、操作性、経済性に優れ

たCOGの精製を可能ならしめると共に、精製されたCOGが燃料ガスや化学工業用の原料ガスとして使用される時に、環境を汚染することを効果的に防ぐ。

【0038】請求項2のCOGの精製プロセスによれば、Pdを含む触媒および/または水添脱硫触媒を使用しているので、O₂および炭素数2から4までの不飽和炭化水素の水素化が効果的かつ確実に進行する。また請求項3のCOGの精製プロセスによれば、アルミナとVI族金属とバリウムとを含む触媒、またはアルカリ金属と酸化クロムとアルミナとを含む触媒を使用しているので、HCNおよびCOSの分解が効果的かつ確実に進行するほか、脱硫の困難なCOSを脱硫の容易なH₂Sに転化させることができる。また請求項4のCOGの精製プロセスによれば、NH₃をO₂含有ガスと混合して触媒に接触させN₂とH₂Oとに酸化分解させるので、NH₃の除去が効果的かつ確実に進行する。また請求項5のCOGの精製プロセスによれば、第3ステップまたは前記第4ステップに適用され、アルカノールアミンによって捕捉され放出される純度の高いH₂SをS源とする硫酸、石膏、固体硫黄の回収、または第4ステップにのみ適用される好気性バクテリアによるバイオロジカル硫黄の回収など、H₂Sの除去が有価物の回収として行われるので、精製されたCOGのコストを低減させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態によるCOGの精製プロセスのフローを示す図である。

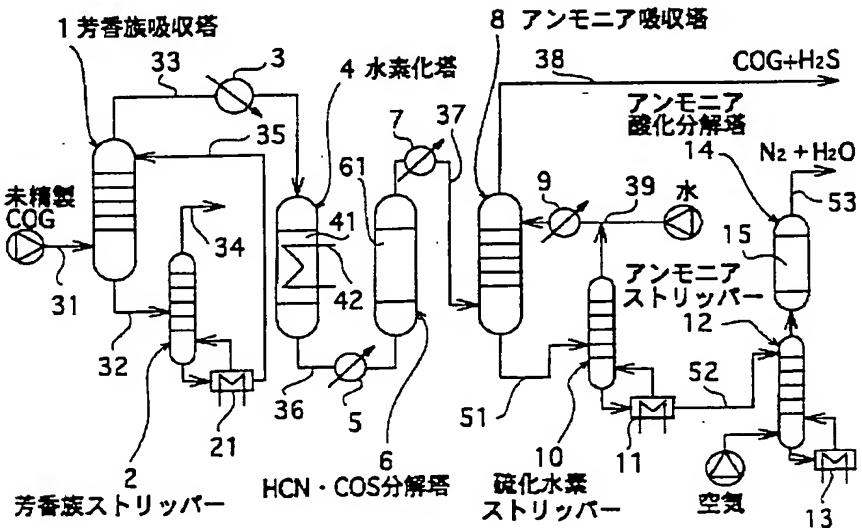
【図2】H₂Sから好気性バクテリアによってバイオロジカル硫黄を回収するプロセスのフローを示す図である。

【図3】アルカノールアミンによってH₂Sを捕捉し放出させるプロセスのフローを示す図である。

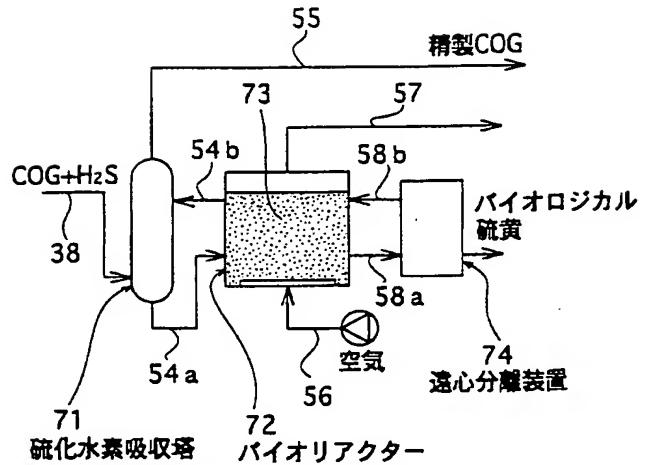
【符号の説明】

1	芳香族吸収塔
2	芳香族ストリッパー
4	水素化塔
6	HCN・COS分解塔
8	アンモニア吸収塔
10	硫化水素ストリッパー
11	リボイラー
12	アンモニアストリッパー
13	リボイラー
14	アンモニア酸化分解塔
15	触媒床
21	リボイラー
41	触媒床
61	触媒床
71	硫化水素吸収塔
72	バイオリアクター
74	遠心分離装置
81	硫化水素吸収塔
82	アルカノールアミン再生塔
83	リボイラー

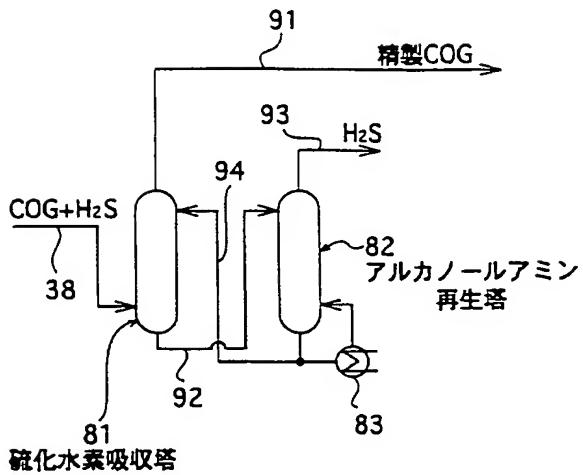
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 節夫
神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1
1 日揮株式会社内

(72)発明者 石垣 慎也
愛知県半田市州の崎町2-110 日揮株式会社衣浦研究所内
Fターム(参考) 4D020 AA04 AA10 BA16 BA19 BA23
BB03 BC01 CC02 CC21 CD03
4H060 AA01 BB02 BB16 BB23 CC15
DD12 DD21 FF02 FF04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.